

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

*
* 苔類植物的化學成分研究 *
*
*****計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 87—2113—M—032—010

執行期間：86年8月1日至87年7月31日

個別型計畫：計畫主持人：吳嘉麗
共同主持人：整合型計畫：總計畫主持人：
子計畫主持人：

註：整合型計畫總報告與子計畫成果報告請分開編印各成一冊，彙整一起繳送國科會。

處理方式：☐可立即對外提供參考
(請打✓) ☐一年後可對外提供參考
 ☒兩年後可對外提供參考
 (必要時，本會得展延發表時限)

執行單位：淡江大學化學系

中華民國 88 年 1 月 20 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 87-2113-M-032-010

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：吳嘉麗 執行機關及單位名稱：淡江大學化學系

一、中文摘要

本研究針對採自台灣、中國和智利三個不同地方的八個品種苔植物分析，除鑑定了十餘個已知化合物外，亦鑑定了9個新化合物，其中六個屬倍半萜，即1、2、6~8、10，二個雙萜，即4、9，及一個二苄基化合物5。

關鍵詞：苔植物化學成分、葉苔、鞭苔、帶葉苔、黃白叉苔、裸小萼苔、合葉苔、紫背苔、囊萼苔
擬

Abstract:

This annual report includes research on the chemical constituents of 8 species of liverworts from Taiwan, China and Chile. Identified new compounds are sesquiterpenes 1, 2, 6-8, 10, diterpenes 4, 9 and aromatic macrocyclic ether 5.

Keywords: Liverworts, Hepaticae, *Jungermannia comata*, *Bazzania tridens*, *Plagiochasma japonica*, *Pallavicinia subciliata*, *Mylia nuda*, *Lepicolea ochroleuca*, *Saccogynidium muricellum*, *Scapania glaucoviridis*,

15-nor- δ -cupren-4-one, 1 β ,4 β -diacetoxylumen-trans-6,7-epoxide, neopallavicinin, marchantin Q, ent-3 β -hydroxyspathulenol, ent-4 β -hydroxy-10 α -methoxyaromadendrane, palustrol, 1,10-dioxotayloriane, comatin, 15-nor-himachelenone

二、緣由與目的

已知苔類植物含豐富的精油，多為萜類及芳香族化合物，這些化合物的結構具有兩點特色：其一常有新架構出現，即以往在高等植物中未曾發現過的。其二，大部分萜類化合物的絕對組態恰為產自高等植物者之鏡像異構物，後者現象在菌、藻類中亦有類似的報告。故研究本省生長的

苔類精油，以期達下列目的：

1. 由台灣苔類植物之化學組成，與世界其他各地所生之同屬或同種者相比較，探討地理氣候因素對於化學成份演變的影響。
2. 依其特有的化學組成，再行化學分類，以別於生物分類或補其不足。
3. 由新化合物之發現及結構的確定，更進一步瞭解相關化合物生合成間的關係。
4. 辨認這些萜類化合物之絕對組態，探討它

們的生合成起源及苔類與藻菌類間之演化關係。

5. 合成這些新化合物，以肯定其立體結構，並試作生物活性試驗。

植物成份研究有區域之特殊意義，台灣由於地理與氣候因素的影響，苔類植物品種相當多。以過去十餘年所研究的四十餘種台灣苔類化學組成來看，即發現四十多個新的化合物及同一品種常有多種化學類別。為求更完整的探討與比較，應掌握更多品種的苔類植物成份資料，否則僅憑零落的結果，不宜作整體的評斷。

三、結果與討論

本年度研究針對12個採自台灣及大陸各地的苔植物品種進行成分分析，所獲結果如下：

1. *Bazzania tridens* (TaiPing Shan) — The following sesquiterpenoids were isolated and identified: 15-nor- δ -cupren-4-one(1), 1 β ,4 β -diacetoxylumuln-trans-6,7-epoxide(2), ledol, tridensenone, tridensone, and eudesm-4(15)-en-6 β -acetoxyl-7 β -ol. Among them, compound 1 is new, and compound 2 is isolated from a natural source for the first time.

Constituents of the same species collected from other localities were also compared from the viewpoint of

chemotaxonomy. (Appendix 1)²

2. *Pallavicinia subciliata* (WuFongChi) — Two seco-labdane diterpenoids, pallavicinin(3) and neopallavicinin(4), were isolated from this species. The latter one is novel and a stereoisomer of the former, which was isolated earlier from the same species of a different locality. (Appendix 2)¹

3. *Mylia nuda* (TaiPing Shan) — A new bisbibenzyl, marchantin Q(5), was identified in addition to many other sesquiterpenoids and diterpenoids reported earlier. (Appendix 2)³

4. *Lepicolea ochroleuca* (Chile) — Many sesquiterpenoids and diterpenoids were isolated from this species, such as ent-3 β -hydroxyspathulenol(6), ent-4 β -hydroxy-10 α -methoxyaromadendrane(7), palustrol, 1,10-dioxotayloriane(8), (+)-13-epi-neoverrucosan-5 β -ol, fusicogigantaone A, B, anadensin, and fusicoauritone. Among them, compounds 6, 7, 8 are novel. This is the first thorough investigation of this genus. (Appendix 2)³

5. *Jungermannia comata* (FenChihu) — A new dimeric diterpenoid, comatin(9), was identified among several other known kauranoids. (Appendix 3)⁴

6. *Saccogynium muricellum* (ChiTou) — A new nor-sesquiterpene, 15-nor-himachalenone(10), was isolated from this species. This is the first

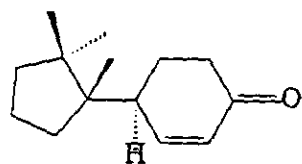
- investigation of this liverwort species.
(Appendix 4)⁵
7. *Scapania glaucoviridis* (TaiPing Shan)-
Only one major diterpene was shown in
the GC-MS profile. Upon isolation, a
known 8(17),14-labdadien-13-ol
diterpene was identified. This is the first
investigation of this species.⁶
 8. *Plagiochasma japonica* (DinHu Shan)-A
known bisbibenzyl compound, pakyonol,
was identified from the small collection of
this species collected from China.⁷
 3. 劉惠儒, 苔類植物的化學成分研究, 淡
江大學博士論文(1998).
 4. 陳羿維, 葉苔植物的化學組成分析, 淡
江大學專題研究報告(1998).
 5. 簡瓊芳, 囊萼苔植物的化學組成分析,
淡江大學專題研究報告(1998).
 6. 張幸運, 合葉苔植物的化學組成分析,
淡江大學專題研究報告(1998).
 7. 劉惠儒, 未發表之研究報告(1997).

四、計劃成果自評

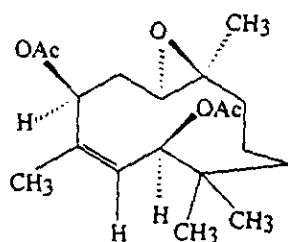
In the original proposal, five liverwort species were planned to study. Among them, *Jungermannia infusca* was re-identified as *J. comata*. The species of *Plagiochila peculiaris* was essentially completed in last year's work. In addition, four other liverwort species were studied and several new compounds were identified.

五、參考文獻

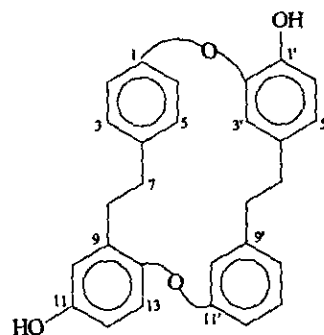
1. Liu, H.- J. and Chia-Li Wu, 1999,
"Neopallavicinin from the Taiwanese
Liverwort *Pallavicinia subciliata*", *J.
Asian Nat. Prod. Res.* (in press).
2. 朱其聖, 三牙鞭苔的化學組成研究, 淡
江大學碩士論文(1998).



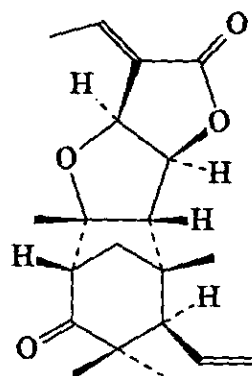
1



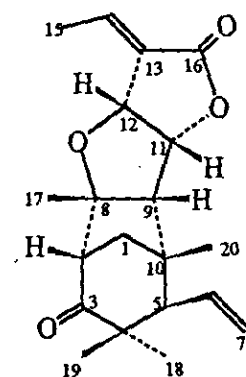
2



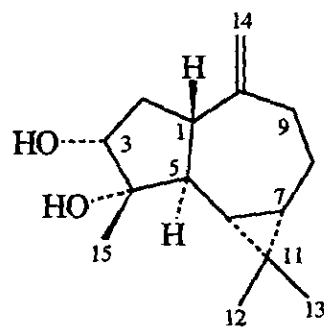
5



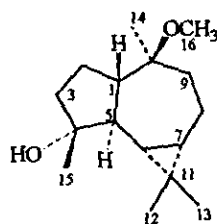
3



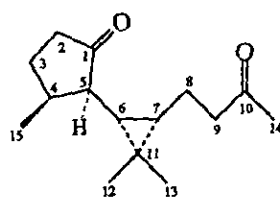
4



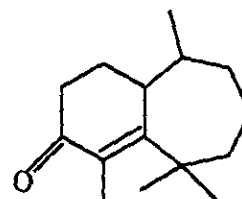
6



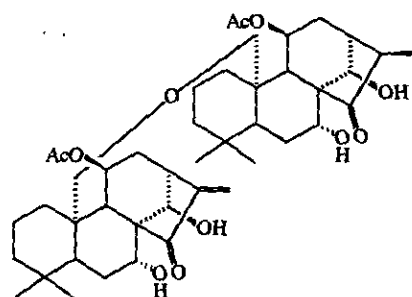
7



8



10



9

4

論文名稱：苔類植物的化學成分分析

頁數：

校系(所)組別：淡江大學 化學學系碩士班

畢業時間及提要別：八十六學年度第二學期碩士學位論文提要。

研究生：朱其聖

指導教授：吳嘉麗

論文提要內容：

本論文主要針對採自台灣宜蘭太平山的三芽鞭苔 *Bizzania tridens* 進行化學成分的分析。經 GC/MS 初步鑑定，發現含有在三芽鞭苔中常見的倍半萜 tridensenone(6)，但未見 cyclo-colorenone(12)。此外也含有數個微量的雙萜峰。

萃取出粗油，利用管柱層析方法進行分離與純化，得到一新化合物：含氧缺碳倍半萜 15-nor- δ -cupren-4-one(21)，一首次由天然物分離出的化合物 1 β ,4 β -diacetoxylumen-*trans*-6,7-epoxide(22) 及含氧已知倍半萜 ledol(23)、tridensenone(6)、tridensone(9)、eudesm-4(15)-ene-6 β -acetoxyl-7 β -ol(16) 等化合物。化合物結構的鑑定，乃經由各種光譜分析，如氫譜、碳譜、 ^{13}C -DEPT、 ^1H - ^1H COSY、 ^{13}C - ^1H COSY、HMBC 等。

最後，本文並比較採集自雪霸國家公園，臺北縣三峽鎮有木里農場等地同一品種植物化學組成之差異，且綜合本實驗室以往的實驗結果，試從化學分類的觀點探討之。

論文名稱：苔類植物的化學成分研究

頁數：304

校系(所)組別：淡江大學 化學學系博士班

畢業時間及提要別：八十六學年度第二學期博士學位論文提要。

研究生：劉惠儒

指導教授：吳嘉麗

論文提要內容：

本論文主要針對五種苔類植物，分別採自台灣宜蘭五峰旗瀑布的長刺帶葉苔 *Pallavicinia subciliata*，台灣阿里山的牧野苔 *Makinoa crispata*，台灣太平山的裸小萼苔 *Mylia nuda*，台灣嘉義奮起湖的鈍葉苔 *Jungermannia truncata* 及南美洲智利的黃白複叉苔 *Lepicolea ochroleuca*，進行化學成分的分析。

萃取出粗油，利用各種層析方法進行分離與純化，所得的化合物，經由各種光譜分析，如氫譜、碳譜、 ^{13}C -DEPT、 ^1H - ^1H COSY、 ^{13}C - ^1H COSY、HMBC 等，鑑定其結構。

從各個品種中所分離出的化合物，簡列如下：

1. *Pallavicinia subciliata* : pallavicinin 及 neopallavicinin，兩者互為立體異構物，其中後者為一新雙萜化合物。
2. *Makinoa crispata* : makinin，為一 17(15→16)abeoabietane 骨架的新雙萜醯化合物。
3. *Mylia nuda* : nudenoic acid, nudenal, myliol, dihydromylione, (+)-labda-7,14-dien-13-ol, (+)-manoyl oxide, isomarchantin C, marchantin H, marchantin Q。其中 nudenoic acid 及 nudenal 為骨架特殊的新倍半萜化合物，而 marchantin Q 為新的雙二萜基化合物。
4. *Jungermannia truncata* : ent-kauren-15-one, ent-3 β -hydroxykauren-15-one, ent-3 β -hydroxy-16(S)-kauran-15-one, ent-16-kauren-3,15-dione, ent-16(S)-kauran-3,15-dione。其中後面三者為新的雙萜化合物。
5. *Lepicolea ochroleuca* : ledol, palustrol, ent-4 β -hydroxy-10 α -methoxyaromadendrane, ent-3 β -hydroxyspathulenol, 1,10-dioxotayloriane, (+)-13-epi-neoverrucosan-5 β -ol, fusicogigantone A, fusicogigantone B, anadensin, fusicoauritone。其中 ent-4 β -hydroxy-10 α -methoxyaromadendrane, ent-3 β -hydroxyspathulenol, 1,10-dioxotayloriane 為新的倍半萜化合物。

此外，對於不同地方採集的上述各個品種進行 GC/MS 的初步分析，並分別就各品種的分析結果做一比較，且試從化學分類的觀點探討之。

[4] 新化合物 comatin A (IV) 之鑑定

將 *J. comata* 粗油，用 70-230 孔篩矽膠管柱層析，於 100% 乙酸乙酯梯度沖提，再由 Sephadex LH-20 管柱分離。最後以薄層層析法，以正己烷-乙酸乙酯 1:4 混合溶劑開後，將 TLC 片置於紫外光短波長(254 nm)之照射下，在 R_f 值 0.37 處有強烈吸收。於是經由進一步刮片處理後得到此化合物。由氫譜中可以看到有 4 個甲基，在 δ 4 - 6 間的吸收非常多，而在 δ 5.36 和 δ 6.07 間各有一質子吸收且吸收峰有成對的出現，因此猜測約為 Kaurane 骨架的混合物。由碳譜及 DEPT，我們所得到的資訊並不多，因而利用 HMQC、HMBC、 ^1H - ^1H cosy 等二維光譜技術來推測此化合物的組成成分。因為已知為 Kaurane 骨架，先由 HMQC 找出每個碳上相對氫的吸收，而從 HMBC 圖中可以得到 C-17' 與 C-12'、C-13'、C-15'、C-16' 有關聯，而 C-17 與 C-12、C-13、C-15、C-16 有關聯；我們可藉此關聯拼湊出一個 Kaurane dimer 化合物，並用 ^1H - ^1H cosy 和 Noesy 找出相對立體結構 (表四)。

表四 comatin A (^1H 500 MHz, ^{13}C 125 MHz, in CDCl_3)

	C	H		C	H
1	33.8	0.75(bt, 13.2) 2.26(bd, 13.2)	1'	33.7	0.75(bt, 13.2) 2.26(bd, 13.2)
2	18.1	1.48 1.65	2'	18.1	1.65 1.48
3	41.1	1.46 1.16	3'	41.1	1.46 1.16
4	33.4		4'	33.0	
5	53.2	1.05(d, 14.8)	5'	53.1	1.07(d, 14.8)
6	28.0	1.70 1.92	6'	27.6	1.70 1.92
7	75.3	4.32(dd, 12.3, 4.5)	7'	75.2	4.47(dd, 13.3, 4.5)
8	58.0		8'	58.5	
9	60.8	1.22(bs)	9'	61.5	1.42(s)
10	43.4		10'	43.7	
11	67.6	5.26(t, 4)	11'	68.4	5.25(t, 4)
12	29.1	2.66(dt, 15.7, 4) 1.69	12'	35.7	2.88(dt, 14.8, 4.5) 1.80
13	45.0	2.97(t, 7.0)	13'	44.2	3.02(bs)
14	75.9	4.97(bs)	14'	75.8	4.94(bs)
15	223		15'	207.5	
16	42	2.41(bs)	16'	148	
17	10.0	1.19(d, 6.9)	17'	116.3	5.37(s) 6.08(s)
18	22.5	0.79(s)	18'	22.4	0.82(s)
19	34.0	0.89(s)	19'	33.9	0.91(s)
20	60.4	3.97(d, 12) 4.09(d, 13.7)	20'	60.4	3.97(d, 12) 4.10(d, 12.1)
OAc	21.5	1.91(s)	OAc	21.5	1.81(s)

陰影部分由 HMBC data 所得

附錄四

表二 15-norhimachalenone(11)之HMQC

原子編號	碳的種類	$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$	$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$	J(Hz)
1	4°C	176.1		
2	CH	126.5	6.12	s
3	4°C	200.3		
4	CH_2	34.0	2.56 2.27	m m
5	CH_2	31.9	1.98 2.14	dd, J=13.2, 6.2 m
6	CH	39.2	2.76	br, d, J=5.5,
7	CH	37.7	2.2	br, s
8	CH_2	39.2	1.53 1.61	t, J=18.8, 34.9 d, J=13.8
9	CH_2	19.7	1.4 1.5	t, J=10.9, 22.7 s
10	CH_2	42.1	1.48 1.65	s t, J=12.7, 25.1
11	4°C	40.3		
12	CH_3	26.8	1.19	s
13	CH_3	33.6	1.05	s
14	CH_3	17.8	0.87	d, J=7.1

